

2001-240471

Abstract of JP2001240471

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a piezoelectric ceramic composition and a piezoelectric resonator using the same where the ceramic composition is low in dielectric constant, high in electromechanical coupling coefficient, high in mechanical quality coefficient, small in deterioration of characteristics in higher temperature atmosphere and usable for the piezoelectric resonator and an oscillator.

**SOLUTION:** This piezoelectric composition contains the main component shown by a compositional formula  $axNbO_3$  ( $0.95 < x \leq 1$ ), and its auxiliary component shown by a compositional formula  $A_yBO_f$  (A is Bi and at least one of K, Na and Li; B is at least one of Li, Ti, Nb and Sb, and  $0.2 \leq y \leq 1.5$ , and (f) is arbitrary). The piezoelectric ceramic composition contains the auxiliary component in a ratio of  $\leq 8$  mol%, as well as contains at least one kind of first transition metal oxides by 0.01-3 wt.% based on the whole amount.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240471

(P2001-240471A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-54853(P2000-54853)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 中井 泰広

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 江口 知宜

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中久保 仁

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

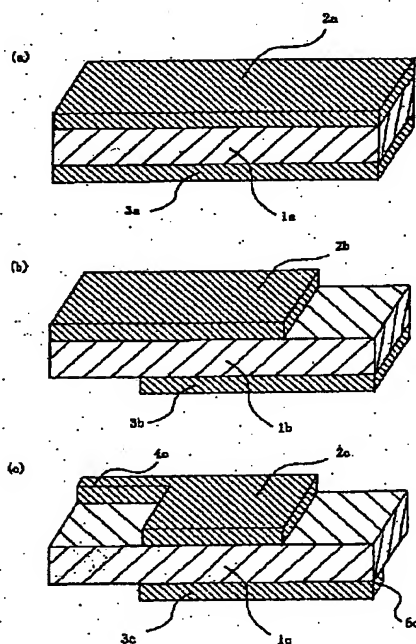
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物および圧電共振子

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、機械的品質係数が高く、高温に曝されても特性劣化が小さく、圧電共振子および発振子などの用途に利用できる圧電磁器組成物とそれを用いた圧電共振子を提供する。

【解決手段】 組成式が  $\text{Na}_x\text{NbO}_3$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ ) で表される主成分と、組成式が  $\text{A}_y\text{BO}_3$  (AはK、NaおよびLiのうち少なくとも1種とBi、BはLi、Ti、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種からなり、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ 、fは任意) で表される副成分とを含み、該副成分を全量中8モル%以下の割合で含有すると共に、第一遷移金属酸化物のうち少なくとも1種を、全量中0.01~3重量%含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式が $\text{Na}_x\text{NbO}_3$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ ) で表される主成分と、組成式が $\text{A}_y\text{BO}_f$  (AはK、NaおよびLiのうち少なくとも1種とBi、BはLi、Ti、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種からなり、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ 、fは任意) で表される副成分とを含み、該副成分を全量中8モル%以下の割合で含有すると共に、第一遷移金属酸化物のうち少なくとも1種を、全量中0.01~3重量%含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 $\text{A}_y\text{BO}_f$  で表される副成分におけるAのK、NaおよびLiのうち少なくとも1種を、Ba、Sr、CaおよびMgのうち少なくとも1種で置換したことを特徴とする請求項1記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】圧電磁器の対向する面に一对の電極を形成してなる圧電共振子であって、前記圧電磁器が請求項1または2記載の圧電磁器組成物を用いて形成されていることを特徴とする圧電共振子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電磁器組成物と圧電共振子に関し、特に、圧電共振子および発振子に好適に用いられる圧電磁器組成物とそれを用いた圧電共振子に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】近年、無線通信や電気回路に用いられる周波数の高周波化が進んでおり、これに伴って、これらの電気信号に対して用いられる共振子や発振子も高周波数に対応したものが要求され、開発が行われている。最近、特に、高周波数に対応できる厚み縦振動モードや厚み滑り振動モードを利用した共振子や発振子用の圧電材料の開発が進められている。

【0003】このような圧電共振子および発振子用材料の中で、鉛を含有せず、高い圧電性を示すセラミック材料として、近年、ニオブ酸アルカリ系の圧電セラミックスが注目されている。

【0004】ニオブ酸アルカリ系の酸化物の中でも、ニオブ酸ナトリウム ( $\text{NaNbO}_3$ ) は、ペロブスカイト ( $\text{ABO}_3$ ) 型の酸化物であるが、例えば、Japan Journal of Applied Physics, p.322, vol.31, 1992に記載されているように、それ自身では、 $-133^\circ\text{C}$  付近よりも低い温度下でのみ強誘電性を示し、圧電共振子および発振子用材料の一般的な使用温度である $-20 \sim 80^\circ\text{C}$  の範囲においては圧電性を示さず、圧電材料としての利用ができない。

【0005】ところが、 $\text{NaNbO}_3$  を主成分とし、副成分として $\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$  や $\text{Sr}_{0.5}\text{NbO}_3$  を含有させると、圧電性を示すようになることが、例えば、特開平9-165262号公報に記載されている。このような圧電セラミックスは、比誘電率が低く、比較的高い機械

的品質係数を有し、共振子や発振子としての良好な特徴を有している。

【0006】一方、ニオブ酸カリウム・ナトリウム・リチウム ( $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$ ) 系セラミックスは、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高いものの、機械的品質係数が小さいという特徴を有していることが、例えば、特公昭57-6713号公報に記載されている。また、 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  系セラミックスでは、高い圧電性を得るために、 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  系セラミックスの $\text{NaNbO}_3$  の占める割合は、全量中モル分率で約0.9以下の割合にすることが好ましく、例えば、特開平11-228226号公報に記載される圧電材料は、全量中のモル分率で約0.75~0.9の $\text{NaNbO}_3$  を含有する $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  系セラミックスを主成分とするものであった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-165262号公報に開示された $\text{NaNbO}_3$  系セラミックスは、副成分を添加すると良好な圧電特性を示すが、添加量が増加してゆくと、高温における安定性が顕著に低下し、例えば、リフロー半田付け時の温度 (約 $250^\circ\text{C}$ ) に曝された場合には、特性が劣化してしまい圧電共振子として使用できないという問題があった。

【0008】また、 $\text{K}_x\text{Na}_y\text{Li}_z\text{NbO}_3$  系セラミックスでは、モル分率0.9以上の $\text{NaNbO}_3$  を含有する組成領域では、圧電特性が顕著に低下するだけでなく、焼結性が低下したり、温度に対する安定性が悪化し、幅広い温度範囲で優れた温度安定性が要求される圧電共振子・発振子用材料としては不適であるという問題があった。特に、 $\text{NaNbO}_3$  のモル分率が0.9以下の組成領域では、特公昭57-6713号公報などに記載されるように、機械的品質係数が低く、高い機械的品質係数が要求される圧電共振子や発振子用材料としては利用が困難であるという問題があった。

【0009】本発明は、特に、厚み滑りモードを利用した場合において、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、機械的品質係数が高く、リフロー半田付けなどの高温に曝されても特性劣化が小さく、圧電共振子や発振子などの用途に利用できる圧電磁器組成物とそれを用いた圧電共振子を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電磁器組成物は、主成分 $\text{Na}_x\text{NbO}_3$  に対して、特定の副成分を添加することにより、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、機械的品質係数が高く、かつ、耐熱性に優れた磁器を提供するものである。

【0011】すなわち、組成式が $\text{Na}_x\text{NbO}_3$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ ) で表される主成分と、組成式が $\text{A}_y\text{BO}_f$  (AはK、NaおよびLiのうち少なくとも1種とBi、BはLi、Ti、Nb、TaおよびSbのうち少な

くとも1種からなり、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ 、 $f$ は任意)で表される副成分を含み、該副成分を全量中8モル%以下の割合で含有すると共に、第一遷移金属酸化物のうち少なくとも1種を、全量中0.01~3重量%含有することを特徴とする。

【0012】この構成を採用することにより、特に、厚み滑りモードを利用した時の、比誘電率が200以下、電気機械結合係数が25%以上、機械的品質係数が500以上と優れた特性を有し、かつ、250℃の高温に曝されても、圧電特性の劣化が小さい圧電磁器を、本発明の圧電磁器組成物を用いて得ることができる。

【0013】また、 $A_xB_yO_z$ で表される副成分におけるAのK、NaおよびLiのうち少なくとも1種をBa、Sr、CaおよびMgの少なくとも1種で置換することによって、機械的品質係数をさらに向上することが可能となる。

【0014】さらに、本発明の圧電共振子は、圧電磁器の対向する面に一對の電極を形成してなる圧電共振子であって、前記圧電磁器が本発明の圧電磁器組成物を用いて形成されていることを特徴とする。これにより、優れた特性を示す圧電共振子を実現できる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器組成物は、 $Na_xNbO_y$ を主体とするペロブスカイト型酸化物に対し、組成式 $A_xB_yO_z$ で表わされる副成分を8モル%以下の割合で含有すると共に、第一遷移金属のうち少なくとも1種を酸化物換算で全量中0.01~3重量%含有するものである。

【0016】すなわち、組成式が $Na_xNbO_y$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ )で表される主成分と、組成式が $A_xB_yO_z$  ( $A$ はK、NaおよびLiのうち少なくとも1種とBi、BはLi、Ti、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種からなり、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ 、 $f$ は任意)で表される副成分を含み、該副成分を全量中8モル%以下の割合で含むことが重要で、特に副成分は2~5モル%であることが機械的品質係数と電気機械結合係数とを同時に高める点で好ましい。また、第一遷移金属のうち少なくとも1種を酸化物換算で全量中0.01~3重量%含有することが必要である。

【0017】この組成物を用いることによって、250℃の高温に曝されても、特に、厚み滑りモードを利用した時の比誘電率が200以下、電気機械結合係数が25%以上、機械的品質係数が500以上と優れた圧電特性を示す磁器を提供することが可能である。

【0018】本発明の圧電磁器組成物は、 $Na_xNbO_y$  ( $0.95 \leq x \leq 1$ )を主成分とし、機械的品質係数を500以上に高めるため、 $x$ の値を0.95~1とすることが必要である。 $x$ の値が0.95より小さいと機械的品質係数と電気機械結合係数が低下し、1より大きいと分極処理が困難になるからであり、特に0.98~1

が好ましい。また、主成分である $Na_xNbO_y$ は、磁器の全量中92モル%以上存在することが重要である。

【0019】また、副成分は、組成式が $A_xB_yO_z$ で表され、AはBiを含むと共に、K、NaおよびLiのうち少なくとも1種を含むものであり、また、BはLi、Ti、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種を含むことが重要である。なお、 $y$ は、25%以上の電気機械結合係数と500以上の機械的品質係数を得るため、 $0.2 \leq y \leq 1.5$ の範囲にあることが重要である。 $y$ がこの範囲外の場合には、磁器の焼結性が悪化し、良好な特性が得られないからである。特に、機械的品質係数と電気機械結合係数に優れるという観点で、0.5~1.2が望ましい。 $f$ は任意の実数である。ただし、 $f$ は3が代表的な値であるが、含まれる元素の価数や組み合わせによって変化する。

【0020】 $A_xB_yO_z$ で表わされる副成分は、例えば、 $(Li_{1/2}Bi_{1/2})(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ 、 $(K_{1/2}Bi_{1/2})(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ 、 $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ 、 $(K_{1/3}Li_{2/3}Bi_{1/3})(Li_{1/6}Nb_{5/6})O_3$ 、 $(K_{1/3}Li_{2/3}Bi_{1/3})(Li_{1/6}Nb_{5/6})O_{2.8}$ 、 $(K_{1/3}Li_{2/3}Bi_{1/3})(Li_{1/6}Nb_{5/6})O_{2.8}$ 、 $(K_{1/3}Li_{2/3}Bi_{1/3})(Li_{1/6}Ta_{5/6})O_3$ 、 $(K_{1/3}Li_{2/3}Bi_{1/3})(Li_{1/6}Sb_{5/6})O_3$ 、 $(K_{1/2}Bi_{1/2})_{1/2}NbO_3$ 、 $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ などである。

【0021】また、 $A_xB_yO_z$ で表される副成分は、例えば、 $(K_{1/3}Li_{2/3}Bi_{1/3})(Li_{1/6}Ta_{5/6})O_3$ のように、AはK、NaおよびLiのうち少なくとも2種とBiから構成されることが望ましい。KとLiが同時に選ばれ、Biと共にAサイトの元素群を構成することによって、電気機械結合係数が高く、耐熱性に優れた磁器を得ることができる。

【0022】また、 $A_xB_yO_z$ で表される副成分における元素群Bは、Ti、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種とLiとから構成されることが好ましい。これにより、機械的品質係数を大きくすることができる。

【0023】また、 $A_xB_yO_z$ で表される副成分の含有量は、全量中8モル%以下であることが必要である。すなわち、磁器の全量中、主成分が92モル%以上で、副成分が8モル%以下を占める必要がある。この副成分は、圧電特性を改善し、特に機械的品質係数を高くすると同時に、磁器の温度安定性を向上し、その耐熱性を顕著に向上させる効果を有している。

【0024】さらに、本発明の圧電磁器組成物は、原子番号21のScから原子番号30のZnまでの元素の属する第一遷移金属のうち少なくとも1種を酸化物換算で全量中0.01~3重量%含有することが重要で、機械品質係数を高める点で特に0.2~1重量%が望ましい。この値が0.01重量%より小さいと機械的品質係数が低下し、3重量%より大きいと電気機械結合係数が低

10

20

30

40

50

下する。

【0025】第一遷移金属を含有させることによって、電気機械結合係数を向上すると同時に、機械的品質係数を顕著に向上することができる。第一遷移金属は、酸化物換算で全量中0.01~3重量%、特に好適には0.2~2重量%含有させることが望ましい。

【0026】特に、機械的品質係数を大きくする効果が高いという理由から、第一遷移金属として、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niのうち少なくとも1種、特に好適にはMnを酸化物換算で全量中0.01~3重量%、特に、0.2~2重量%含することが望ましい。

【0027】そして、上記の構成を採用することにより、特に、厚み滑りモードを利用した時の比誘電率が200以下、電気機械結合係数が25%以上、機械的品質係数が500以上の優れた特性を有し、かつ、250℃の高温に曝されても、圧電特性の劣化が小さい圧電磁器を、本発明の圧電磁器組成物を用いて得ることができる。

【0028】なお、用いる第一遷移金属の少なくとも1種は、機械的品質係数の向上効果が高いという理由から、ペロブスカイト型の結晶粒子内に固溶していることが好ましい。しかし、上記の第一遷移金属の含有量が増加すると、それらの金属元素の一部が、第2相を形成し、結晶粒子の粒界面などに存在する場合があるが、磁器組成が本発明の範囲内であれば何ら差し支えない。

【0029】また、 $A_2BO_4$ で表される副成分のAのK、NaおよびLiのうち少なくとも1種をBa、Sr、CaおよびMgの少なくとも1種で置換することによって、機械的品質係数をさらに向上することが可能となる。

【0030】なお、 $A_2BO_4$ で表される副成分において、AはK、NaおよびLiのうち少なくとも1種とBはLi、Ti、Nb、TaおよびSbの少なくとも1種であれば、その他の元素がAおよびBに含まれていても特性が劣化しない範囲であれば差し支えない。

【0031】このように構成された本発明の圧電磁器組成物を用いると、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、機械的品質係数が高く、高温に曝されても特性劣化が小さい耐熱性に優れたNaNbO<sub>3</sub>系の圧電磁器を得ることができる。

【0032】また、本発明の圧電共振子は、本発明の圧電磁器組成物を用いて形成された圧電磁器の対向する面に一對の電極を形成してなることを特徴とするものであり、これによって、共振インピーダンスを $R_0$ 、反共振インピーダンスを $R_\infty$ とした時、 $20 \log (R_\infty / R_0)$ で表されるP/V値が60dB以上と優れた特性を提供することができる。

【0033】この圧電共振子は、例えば図1(a)に示すように、本発明の圧電磁器組成物により形成した圧電磁器1aの対向する2つの面(上下面)に一對の電極2

aおよび電極3aが設けられている。ここで、電極2aおよび3aは圧電磁器1aの表面の全面に形成されており、これにより、例えば厚み滑り振動モードを利用した場合に、優れた特性を示すことができる。

【0034】また、図1(b)は電極2bおよび電極3bが圧電磁器1bの表面の一部に形成されているものであり、電極2aと3aとの対向する部分にエネルギーを有効に閉じこめることができ、例えば厚み滑り振動モードを利用した場合に、より優れた特性を示すことができる。

【0035】さらに、図1(c)は圧電磁器1cの上下面の中央部に電極2cおよび3cが設けられ、かつ引出し配線4c、5cによりそれぞれ一体となって形成されている。電気信号は引出し配線4cおよび5cを経由して、それぞれ電極2cおよび3cに伝わり、例えば厚み滑り振動モードを利用した場合に、圧電磁器1の電極部分にエネルギーが効果的に閉じこめられると同時に、圧電磁器の両端を保持したときの特性劣化が小さくなるという特徴を有している。

【0036】本発明の圧電磁器組成物は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、出発原料に主成分として、 $Na_2CO_3$ と $Nb_2O_5$ 、また、副成分として、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 、さらに、第一遷移金属の酸化物として、 $Sc_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $NiO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $CuO$ 、 $ZnO$ の各粉末を所定の割合で混合し、850~1050℃で3~5時間仮焼した後、粉碎することによって所望の材料組成の基本粉末を作製する。

【0037】この粉末に有機バインダーを混合し、金型プレス、静水圧プレス等により所望の形状に成形した後、大気中などの酸素含有雰囲気において、1250~1350℃で2~5時間焼成することによって磁器を得ることができる。

【0038】なお、添加する第一遷移金属の酸化物は、上記の作製プロセス中、調合時だけでなく、仮焼した粉体に対して混合しても同様な効果が得られる。また、使用する原料粉末としては炭酸塩や酸化物だけでなく、酢酸塩または有機金属などの化合物のいずれであっても、焼成などの熱処理プロセスによって酸化物になるものであれば差し支えない。

【0039】また、本発明の圧電磁器組成物においては、原料粉末などに微量含まれるRbやHfなどの不可避不純物が混入する場合があるが、特性に影響のない範囲であれば何ら差し支えない。

【0040】さらに、本発明の圧電磁器組成物の結晶相は、ペロブスカイト型の結晶構造を主体とし、平均結晶粒径は、優れた圧電特性と機械的強度を有する点から1~10μmが好ましい。

【0041】

【実施例】出発原料として、 $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 粉末を用い、所望により第一遷移金属の酸化物として、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $NiO$ の各粉末を用いて、圧電磁器の組成を表1～3に示す値となるように秤量した。

【0042】この混合物を $ZrO_2$ ボールを用いたボールミルで12時間湿式混合した。次いで、この混合物を乾燥した後、大気中で1000℃で3時間仮焼し、該仮焼物を再び上記ボールミルで細かく粉碎した。その後、この粉碎物にポリビニルアルコール（PVA）などのバインダーを混合して造粒した。

【0043】得られた粉末を150MPaの圧力で幅25mm×長さ35mm×厚さ1.5mmの寸法からなる角板状にプレス成形した。この成形体を大気中において1150～1350℃で2時間焼成した。得られた磁器を0.5mmの厚みになるまで研磨した。

【0044】得られた磁器のXRDパターンを測定し同\*20

\* 定した結果、いずれもペロブスカイト型結晶を主体としていることがわかった。

【0045】さらに、この磁器を幅5mm×長さ30mm×厚み0.50mmの短冊形状に加工し、これらの端面に銀電極を形成した後、200℃のシリコンオイル中で3kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行った。この後、短冊を0.25mmの厚さまで研磨し、それらの上下面の全面に、銀電極を蒸着し、幅1.5mm×長さ4.5mmの圧電素子を作製した。

【0046】そして、これらの圧電素子の静電容量、共振・反共振周波数、共振抵抗をインピーダンスアナライザを用いて測定し、厚み滑りモードの比誘電率、電気機械結合係数、機械的品質係数を求めた。さらに、耐熱性テストとして、これらの圧電素子を250℃の温度下で1時間保持し、室温下で24時間放置した後、これらの素子の共振・反共振周波数を測定し、電気機械結合係数の熱処理後の変化率（％）を算出した。結果を表1～3に示した。

【0047】

【表1】

試料 No	主成分		副成分					遷移金属		比誘 電率	機械的 品質係 数	電気機 械結合 係数 (%)	熱処理 後の変 化率 (%)
	$Na_xNbO_3$		$A_yBO_3$			含有量	種類	含有量					
	x	モル%	y	A	B	f		モル%	重量%				
* 1	1	100	1	-	-	-	-	Mn	0.50	225	-	-	-
* 2	1	95	1	Li	Nb	3	5	Mn	0.50	130	285	32	25
* 3	1	95	0.5	Ba	Nb	3	5	Mn	0.50	245	358	30	-21
4	1	99	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	1	Mn	0.50	128	969	26	-15
5	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	0.50	125	1263	34	-14
6	1	95	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	5	Mn	0.50	131	1024	32	-9
7	1	92	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	8	Mn	0.50	195	515	25	-7
* 8	1	90	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	10	Mn	0.50	205	385	21	-5
* 9	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	-	-	130	349	26	-18
10	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	0.01	129	504	26	-17
11	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	0.10	128	875	27	-15
12	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	0.20	125	1055	34	-14
13	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	1.00	125	1013	34	-12
14	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	2.00	130	957	32	-12
15	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	3.00	132	527	25	-11
* 16	1	98	1	$Li_{1/2}Bi_{1/2}$	$Li_{1/4}Nb_{3/4}$	3	2	Mn	5.00	135	362	20	-10

\* 印は本発明の範囲外を示す。

【0048】

【表2】

試料 No	主成分		副成分					遷移金属		比誘 電率	機械的 品質係 数	電気機 械結合 係数 (%)	熱処理 後の変 化率 (%)
	Na <sub>2</sub> NbO <sub>3</sub>		A <sub>y</sub> BO <sub>4</sub>				含有量						
	x	モル%	y	A	B	i	モル%	種類	含有量 重量%				
* 17	0.92	97	1	K <sub>1/3</sub> Li <sub>1/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn	0.50	132	352	21	-7
18	0.95	97	1	K <sub>1/3</sub> Li <sub>1/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn	0.50	127	658	25	-5
19	0.98	97	1	K <sub>1/3</sub> Li <sub>1/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn	0.50	125	1325	38	-3
20	1.00	97	1	K <sub>1/3</sub> Li <sub>1/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn	0.50	135	1255	37	-1
* 21	1	97	0.1	K <sub>1/30</sub> Li <sub>1/30</sub> Bi <sub>1/30</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	2.25	3	Mn	0.50	129	508	20	-10
22	1	97	0.2	K <sub>1/30</sub> Li <sub>1/30</sub> Bi <sub>1/30</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	2.33	3	Mn	0.50	128	535	25	-5
23	1	97	0.5	K <sub>1/30</sub> Li <sub>1/30</sub> Bi <sub>1/30</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	2.58	3	Mn	0.50	127	1120	35	-2
24	1	97	1.2	K <sub>1/30</sub> Li <sub>1/30</sub> Bi <sub>1/30</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3.17	3	Mn	0.50	128	1002	34	-1
25	1	97	1.5	K <sub>1/30</sub> Li <sub>1/30</sub> Bi <sub>1/30</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3.42	3	Mn	0.50	132	505	30	-3
* 26	1	97	1.8	K <sub>1/30</sub> Li <sub>1/30</sub> Bi <sub>1/30</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3.67	3	Mn	0.50	135	349	19	-7
27	1	97	1	K <sub>1/20</sub> Li <sub>1/20</sub> Bi <sub>9/10</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3.57	3	Mn	0.50	133	1106	32	-3
28	1	97	1	K <sub>2/10</sub> Li <sub>3/10</sub> Bi <sub>1/2</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3.17	3	Mn	0.50	122	1265	36	-2
29	1	97	1	K <sub>3/15</sub> Li <sub>7/15</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	2.67	3	Mn	0.50	120	1128	37	-1
30	1	97	1	K <sub>3/15</sub> Li <sub>7/15</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	2.33	3	Mn	0.50	120	1095	35	-2
31	1	97	1	K <sub>4/10</sub> Li <sub>4/10</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub> Sb <sub>2/6</sub>	3	3	Mn	0.50	127	1312	34	-1
32	1	97	1	K <sub>4/10</sub> Li <sub>4/10</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub> Ta <sub>2/6</sub>	3	3	Mn	0.50	128	1303	35	-1
33	1	97	1	K <sub>4/10</sub> Li <sub>4/10</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Ta <sub>5/6</sub>	3	3	Mn	0.50	132	1316	34	-2
34	0.98	95	1	K <sub>2/5</sub> Li <sub>4/5</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Ta <sub>5/6</sub>	3	5	Mn	0.20	128	1338	33	-1
35	0.98	95	1	K <sub>2/5</sub> Li <sub>4/5</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Sb <sub>5/6</sub>	3	5	Mn	0.20	132	1345	31	-2
36	1	98	1	K <sub>1/3</sub> Bi <sub>2/3</sub>	Li <sub>1/3</sub> Ti <sub>2/3</sub>	2.17	2	Mn	0.50	128	1203	40	-2
37	1	98	0.5	K <sub>1/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Nb	3	2	Mn	0.50	125	651	30	-9
38	1	97	0.5	K <sub>2/15</sub> Li <sub>1/15</sub> Bi <sub>2/3</sub>	Nb	3.05	3	Mn	0.50	122	780	34	-8
39	1	97	1	K <sub>1/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Ti	3	3	Mn	0.50	120	502	32	-7
40	1	97	1	K <sub>1/4</sub> Li <sub>1/4</sub> Bi <sub>1/4</sub>	Ti <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub>	3	3	Mn	0.50	123	565	33	-5

\* 印は本発明の範囲外を示す。

【0049】

【表3】

試料 No	主成分		副成分					遷移金属		比誘 電率	機械的 品質係 数	電気機 械結合 係数 (%)	熱処理 後の変 化率 (%)
	Na <sub>2</sub> NbO <sub>3</sub>		A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub>				含有量	種類	含有量				
	x	モル%	y	A	B	I	モル%		重量%				
41	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn	0.50	122	1258	37	-1
42	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Cr	0.50	125	1172	35	-2
43	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Fe	0.50	128	1105	34	-1
44	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Co	0.50	129	1206	36	-1
45	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Ni	0.50	127	1215	35	-2
46	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub>	0.50	125	1305	36	-1
47	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub>	0.50	125	1293	36	-1
48	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub>	0.50	128	1278	37	-1
49	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub>	0.50	125	1290	36	-1
50	1	97	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>4/3</sub> Bi <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	3	3	Mn <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub>	0.50	122	1305	37	-2
51	1	96	1	K <sub>1/2</sub> Li <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/15</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	4	3	Mn	0.50	125	1352	34	-1
52	1	96	1	K <sub>1/6</sub> Li <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/15</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	4	3	Mn	0.50	128	1368	34	-1
53	1	96	1	K <sub>1/6</sub> Li <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/15</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	4	3	Mn	0.50	134	1350	32	-2
54	1	96	1	K <sub>2/3</sub> Li <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Mg <sub>2/15</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	4	3	Mn	0.50	137	1395	30	-8
55	1	96	1	K <sub>1/6</sub> Bi <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/15</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	4	3	Mn	0.50	128	1357	33	-2
56	1	96	1	K <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/15</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	4	3	Mn	0.50	130	1361	32	-2
57	1	95	1	K <sub>1/3</sub> Li <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Ba <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	5	3	Mn	0.50	132	1380	31	-4
58	1	95	1	K <sub>1/3</sub> Li <sub>2/3</sub> Bi <sub>1/3</sub> Sr <sub>1/3</sub>	Li <sub>1/6</sub> Nb <sub>5/6</sub>	5	3	Mn	0.50	135	1375	30	-5

【0050】本発明の試料No. 4~7、No. 10~15、No. 18~20、No. 22~25、No. 27~58は、比誘電率が200以下、電気機械結合係数が25%以上、機械的品質係数が500以上、熱処理後の変化率が17%以下であった。

【0051】特に、A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>で表される副成分を2~5モル%、xが0.98~1、yが0.5~1.2、第一遷移金属を0.2~2重量%含有する試料No. 5、6、12~14、19、20、23、24、27~58は、電気機械結合係数が30%以上、機械的品質係数が500以上であった。これらの中で、副成分におけるBがLiとTi、Nb、TaおよびSbのうち少なくとも1種からなる試料No. 5、6、12~14、19、20、23、24、27~36、41~58は、電気機械結合係数が30%以上、機械的品質係数が1000以上であった。

【0052】一方、A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>で表される副成分を含有しない試料No. 1は圧電性を示さなかった。また、A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>で表される副成分のAにBiが含まれず、BにLiが含まれない試料2および3は、機械的品質係数が358以下、電気機械結合係数が32以下で、耐熱性に劣っていた。

【0053】また、A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>で表される副成分が10モル%と多く、本発明の範囲外の試料No. 8は、機械的品質係数が385と小さかった。さらに、第一遷移金属を含まない試料No. 9および5%と多く本発明の範囲

外の試料No. 16は、機械的品質係数が362以下、電気機械結合係数が26以下であった。

【0054】さらに、主成分Na<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>におけるxが0.92と小さく、本発明の範囲外の試料No. 17は機械的品質係数が352、電気機械結合係数が21%であった。

【0055】さらにまた、副成分A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>のyが0.1と小さく、本発明の範囲外の試料No. 21は、電気機械結合係数が20%であった。また、副成分A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>のyが1.8と大きく、本発明の範囲外の試料No. 26は、機械的品質係数が349、電気機械結合係数が19%であった。

【0056】

【発明の効果】主成分NaNbO<sub>3</sub>に特定の副成分を8モル%以下の割合で加えることにより、比誘電率が低く、電気機械結合係数が高く、機械的品質係数が高く、耐熱性に優れた圧電磁器を実現できる。

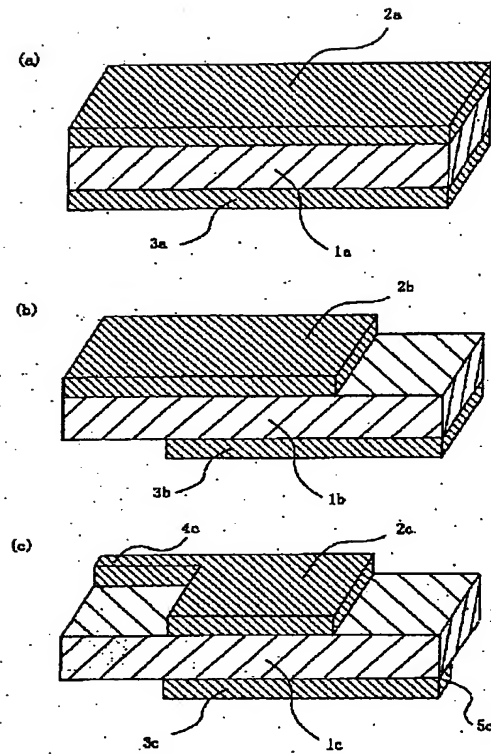
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電共振子の斜視図で、電極が(a)は磁器の全面にある場合、(b)は磁器の一部にある場合、(c)は磁器の一部にあり、引出電極がある場合である。

【符号の説明】

1a、1b、1c・・・圧電磁器  
2a、2b、2c、3a、3b、3c・・・電極

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08  
 AA09 AA10 AA16 AA19 AA20  
 AA21 AA22 AA25 AA27 AA28  
 AA29 AA42 AA43 BA10 CA01  
 CA04 PA25